

DOCKET NO.: 265060US0PCT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Shinji SAKASHITA, et al.

SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HERewith

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/JP03/01213

INTERNATIONAL FILING DATE: February 6, 2003

FOR: TITANIUM ALLOY MATERIAL HAVING SUPERIOR HYDROGEN ABSORPTION RESISTANCE

**REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119
AND THE INTERNATIONAL CONVENTION**

Commissioner for Patents
Alexandria, Virginia 22313

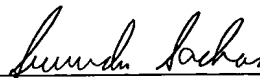
Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicant claims as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NO</u>	<u>DAY/MONTH/YEAR</u>
Japan	2002-229433	07 August 2002

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the International Bureau in PCT Application No. PCT/JP03/01213. Receipt of the certified copy(s) by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

Respectfully submitted,
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Norman F. Oblon
Attorney of Record
Registration No. 24,618
Surinder Sachar
Registration No. 34,423

Customer Number
22850

(703) 413-3000
Fax No. (703) 413-2220
(OSMMN 08/03)

Rec'd PCT/PTO 01 FEB 2005 #2

PCT/JP03/01213

日 本 国 特 許 庁

JAPAN PATENT OFFICE

06.02.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年 8月 7日

REC'D 04 APR 2003

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-229433

[ST.10/C]:

[JP2002-229433]

WIPO

PCT

出 願 人

Applicant(s):

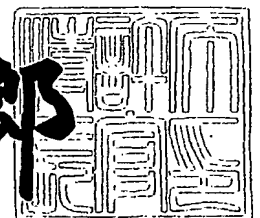
株式会社神戸製鋼所

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 3月18日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田 信一郎



Best Available Copy

出証番号 出証特2003-3018060

【書類名】 特許願

【整理番号】 KP101019

【提出日】 平成14年 8月 7日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C22C 14/00

【発明の名称】 耐水素吸収性に優れたチタン合金材

【請求項の数】 8

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県神戸市西区高塚台1丁目5番5号 株式会社神戸製鋼所 神戸総合技術研究所内

【氏名】 阪下 真司

【発明者】

【住所又は居所】 大阪市中央区備後町4丁目1番3号 株式会社神戸製鋼所 大阪支社内

【氏名】 屋敷 貴司

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県神戸市西区高塚台1丁目5番5号 株式会社神戸製鋼所 神戸総合技術研究所内

【氏名】 松門 克浩

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県神戸市西区高塚台1丁目5番5号 株式会社神戸製鋼所 神戸総合技術研究所内

【氏名】 中山 武典

【特許出願人】

【識別番号】 000001199

【氏名又は名称】 株式会社神戸製鋼所

【代理人】

【識別番号】 100101395

【弁理士】

【氏名又は名称】 本田 龍雄

【電話番号】 06-6328-8200

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2001-247000

【出願日】 平成13年 8月16日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 040017

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9700873

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 耐水素吸収性に優れたチタン合金材

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 水素吸収環境下で用いられる構造部材の素材として用いられるチタン合金材であって、 $Al: 0.50 \sim 3.0 \text{ mass\%}$ 、残部 Ti および不可避免的不純物からなる $Ti-Al$ 合金によって形成された耐水素吸収性に優れたチタン合金材。

【請求項 2】 前記 $Ti-Al$ 合金の不純物として、 Fe 、 Mo 、 Ni 、 Nb および Mn が $Fe: 0.15 \text{ mass\%}$ 以下、 $Mo: 0.10 \text{ mass\%}$ 未満、 $Ni: 0.20 \text{ mass\%}$ 未満、 $Nb: 1.0 \text{ mass\%}$ 未満、 $Mn: 1.0 \text{ mass\%}$ 未満に抑えられた請求項 1 に記載したチタン合金材。

【請求項 3】 請求項 1 又は 2 に記載した化学組成を有する $Ti-Al$ 合金によって形成されたバルク部と、その上に被覆された酸化皮膜とを有し、前記酸化皮膜の厚さが $1.0 \sim 100 \text{ nm}$ であるチタン合金材。

【請求項 4】 前記酸化皮膜はその 50% 以上が結晶質酸化物で形成された請求項 3 に記載したチタン合金材。

【請求項 5】 前記バルク部と前記酸化皮膜との間に、 Al 濃度がバルク部の Al 濃度より 0.3 mass\% 以上高く、かつ $0.8 \sim 2.5 \text{ mass\%}$ である Al 濃縮層が一体的に形成された請求項 3 または 4 に記載したチタン合金材。

【請求項 6】 請求項 1 又は 2 に記載した化学組成を有する $Ti-Al$ 合金によって形成されたバルク部の上に、 Al 濃度がバルク部の Al 濃度より 0.3 mass\% 以上高く、かつ $0.8 \sim 2.5 \text{ mass\%}$ である Al 濃縮層が一体的に形成されたチタン合金材。

【請求項 7】 前記 Al 濃縮層はその厚さが $0.10 \sim 30 \mu\text{m}$ である請求項 5 又は 6 に記載したチタン合金材。

【請求項 8】 請求項 1 から 7 のいずれか 1 項に記載されたチタン合金材であって、鉄鋼材と接触した状態で用いられるチタン合金材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明が属する技術分野】

本発明は、水素吸収により脆性破壊が生じるおそれがある環境において使用されるチタン合金材に関し、具体的には酸溶液、アンモニア、硫化水素ガス、水素ガス、炭酸ガスなどを用いる各種化学プラント、海水淡水化プラント、給水加熱器、復水器などの熱交換器や各種配管などに好適に用いられるチタン合金材に関する。

【0002】

【従来の技術】

純チタンあるいはチタン合金（以下、単にチタン合金という場合がある。）は海水などの塩化物環境をはじめ、様々な環境において優れた耐食性を有することから、各種化学プラントや海水淡水化プラントなどにおいて多くの需要がある。しかし、チタンと水素との親和力が大きいことに起因して、使用環境によってはチタン合金は多量の水素を吸収する。例えば、海水淡水化プラントの熱交換器チューブにチタン合金を用いた場合、チタン合金と接触する鋼材の防食のために電気防食（カソード防食）が施され、チタン合金によって形成された部材の電極電位が水素発生電位以下となるため、発生した水素がチタン合金に吸収される。

【0003】

チタン合金が水素を吸収し易い環境としては、上記の熱交換器用チューブのほか、非酸化性酸溶液環境、石油精製プラントなどの硫化水素雰囲気、発電プラントのタービンプレードなどの高温水蒸気雰囲気、化学プラントなどの高温水素ガス雰囲気などが挙げられる。また、チタン合金材と鉄鋼材とが接触する場合、鉄鋼材が腐食すると水素が発生し、これをチタン合金材が吸収する結果、チタン合金材が脆化する。

【0004】

チタン合金が水素を吸収すると脆い水素化物がチタン合金中に形成される。このような水素化物の形成が多くなると、設計応力以下のわずかな外力が作用しただけでも、当該チタン合金によって形成された部材が破壊（水素脆化割れ）する。このような水素吸収に伴う脆化の問題から、上記のような水素吸収が起こりうる環境下では構造部材の素材としてチタン合金の使用は敬遠されているのが実状

である。

【0005】

チタン合金の水素吸収に起因した脆化防止に関する従来技術としては、日本海水学会第44巻第3号や防食技術Vol. 28、p490(1979)に示されているように、チタン合金の大気酸化処理による水素吸収抑制法が知られている。大気酸化処理によりチタン合金の表面に形成された酸化皮膜は、水素の拡散障壁として作用し、環境から合金中への水素の侵入が抑制される。

【0006】

また、特許公報第2824174号や、特開平7-3364号公報に記載されているように、炭化チタン、窒化チタンもしくは炭窒化チタンの被覆面積を1.0%以下とする技術も知られている。チタン合金には圧延や焼鈍などの製造工程において炭化チタン、窒化チタンもしくは炭窒化チタンが不可避免的に表面に形成される。特許公報第2824174号に記載の技術は、チタン合金の水素吸収速度を増大させるこれらの炭窒化チタンの量を少なくして、水素吸収を抑制するものである。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

大気酸化処理により、水素の拡散障壁として作用する酸化皮膜を表面に形成させることで、チタンの水素吸収はある程度抑制できる。しかしながら、構造部材として用いる場合には、施工時などにおいて他材との接触や衝突などを避けることは非常に困難であるため、チタン合金の表面に形成された大気酸化皮膜は不可避免的に傷が付いたり、剥離したりする。このような傷付き、剥離部分が生じると、そこでは水素の侵入が容易となるため、実験室において理想的に作製した大気酸化皮膜を有するチタン合金に比較して、実用部材における大気酸化処理の水素吸収抑制効果は小さい。

【0008】

また、炭窒化チタンの表面被覆量を少なくすることによっても、チタン合金の水素吸収はある程度抑制できる。しかしながら、チタン合金自体が水素の親和力が大きいいため、水素吸収に悪影響をもたらす表面の炭窒化量を少なくしたとして

も、その水素吸収抑制効果は不十分である。また、チタンは炭素や窒素との親和力も大きいことから、製造工程で形成された表面の炭窒化チタンを除去した後に、さらに炭窒化チタンが不可避免的に形成されて水素吸収量を増大させる場合もある。

【0009】

一方、チタン合金を熱交換器用チューブや各種化学装置部品の素材として用いる場合、JIS 2種純チタンと同等の冷間加工性が要求される。

【0010】

本発明は、このような事情に鑑み、水素吸収を起こしやすい環境においても脆性破壊のおそれなく使用することができ、かつ純チタンと同等の冷間加工性を有するチタン合金材を提供することを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】

本発明者は、チタンの水素吸収特性について鋭意研究したところ、Ti-Al系合金中での水素拡散は純Tiに比して遅く、純Tiに特定量のAlを添加することにより、Ti合金中での水素拡散速度を低下させ、水素吸収を抑制することができるとの着想を得て、さらにまたチタン合金の表面に水素拡散抑制層を形成することによりTi-Al系合金の耐水素吸収性をより一層向上させることができるとの着想を得て本発明を完成するに至った。

【0012】

すなわち、本発明のチタン合金材は、水素吸収環境下で用いられる構造部材の素材として用いられるチタン合金材であって、Al: 0.50~3.0mass%、残部Tiおよび不可避免の不純物からなるTi-Al合金によって形成される。前記Ti-Al合金の不純物であるFe、Mo、Ni、NbおよびMnは、Fe: 0.15mass%以下、Mo: 0.10mass%未満、Ni: 0.20mass%未満、Nb: 1.0mass%未満、Mn: 1.0mass%未満に抑えることが好ましい。

【0013】

本発明のチタン合金材の好適な実施形態として、前記化学組成を有するTi-Al合金によって形成されたバルク部と、その上に被覆された酸化皮膜とを有し

、前記酸化皮膜の厚さが1.0～100nmとすることができる。この場合、前記酸化皮膜はその50%以上が結晶質酸化物で形成されることが好ましい。さらに、前記バルク部と前記酸化皮膜との間に、あるいは前記バルク部の上にAl濃度がバルク部のAl濃度より0.3mass%以上高く、かつ0.8～25mass%であるAl濃縮層を一体的に形成することができ、これによって耐水素吸収性をより向上させることができる。このAl濃縮層はその厚さを0.10～30 μ m形成することが好ましい。

【0014】

本発明のチタン合金材は、酸溶液、アンモニア、硫化水素ガス、水素ガス、あるいは電気防食を施される場合などの水素を吸収しやすい環境において優れた耐水素吸収性を発揮し、特に鉄鋼材料と接触した状態で用いられる用途においても優れた耐水素吸収特性が得られる。

【0015】

【発明の実施の形態】

本発明に係るチタン合金材は、Al：0.50～3.0mass%、残部Tiおよび不可避的不純物からなるTi-Al合金によって形成されたものである。

【0016】

合金元素としてAlを添加したチタン合金が耐水素吸収性に優れるのは、Ti-Al合金中での水素の拡散速度が純Tiに比較して非常に小さくなるためと考えられる。Ti-Al合金中での水素の拡散速度はAl含有量が多いほど小さくなるが、Al含有量が0.50mass%より少ない場合には、水素の拡散速度が十分に遅くならないため、水素吸収の抑制効果が不十分となる。このため、Al含有量の下限は0.50mass%、好ましくは1.0mass%とする。

【0017】

一方、Al含有量が多くなると、冷間圧延時に耳割れが発生するなど冷間加工性が著しく低下する。圧下率75%で冷間圧延を行った場合、Al含有量が2.5～3.0mass%の範囲では耳割れ発生は除去可能な微少なレベルであるが、Al含有量が3.0mass%を超えると耳割れは非常に大きくなり、生産性が低下する。よって、Al含有量の上限を3.0mass%、好ましくは2.5mass%とする

。なお、冷間圧延における圧下率として75%を確保することができれば、現在溶接チタン管として汎用されるJIS2種純チタンと同様の工程で薄板化が可能である。

【0018】

図1はTi-Al2元系合金におけるAl含有量が冷間圧延性に及ぼす影響を示したもので、冷間圧延で耳割れが発生する直前の圧下率（限界圧下率）を調べた結果を示したグラフである。この調査では圧下率の上限を75%とした。同図から明らかなように、Al含有量が2～2.3%以下の領域では、圧下率が75%の冷間圧延を行っても耳割れは発生せず、十分な圧延性が保証されることがわかる。ところが、Al含有量が2.5%を超えると明らかに限界圧下率の低下が認められるようになり、5.0%以上になると耳割ればかりではなく、板幅全体にわたってクラックが発生する。また、Al含有量が2.5%超、3.0%以下である場合には、耳割れが発生するために生産性は低下するが、板エッジの近傍に止まる程度の軽微な耳割れであるため、薄板および溶接チタン管への加工は十分に可能である。

【0019】

本発明に係るTi-Al合金における、Fe、Mo、Ni、Nb、Mnなどの不純物については少ない程よいが、本発明ではFe：0.20mass%程度以下、Mo：0.15mass%程度以下、Ni：0.25mass%程度以下、Nb：1.1mass%程度以下、Mn：1.1mass%程度以下は許容される。もっとも、好ましくはFe：0.15mass%以下、Mo：0.10mass%未満、Ni：0.20%未満、Nb：1.0mass%未満、Mn：1.0%未満に抑えるのがよい。

【0020】

Feはチタン合金の水素吸収量を増加させる合金元素であることに加えて、耐食性も劣化させる合金元素でもある。Fe含有量が0.15mass%を超えると、チタン合金の水素過電圧が著しく小さくなって水素発生が起こりやすくなるため、耐水素吸収性が低下する。このためFe含有量は0.15mass%以下、より好ましくは0.10mass%以下にすることが望ましい。Mo、Ni、Nb、Mnも水素吸収性を害する合金元素であり、それぞれの好ましい含有量は、Moが0.

1.0 mass%未満、Niが0.20 mass%未満、Nbが1.0 mass%未満、Mnが1.0 mass%未満である。

【0021】

本発明のチタン合金材の他の好適な態様として、図2に示すように、前記Ti-A1合金からなるバルク部1の表面に厚さ1.0～100 nmの酸化皮膜2を形成することができる。上記の化学成分を有するチタン合金において、厚さが1.0～100 nmの酸化皮膜を表面に形成した場合には、水素に対する表面酸化皮膜の拡散障壁作用と合金母材の水素拡散抑制作用との相乗効果によって、非常に優れた耐水素吸収性が得られる。酸化皮膜の厚さが1.0 mmに満たない場合には水素の拡散障壁としての作用が小さいため、水素吸収抑制に対するこのような相乗効果は低い。一方、厚さが100 nm超になった場合には、特に加工時に部分的な皮膜の割れや剥離が起き易くなり、割れあるいは剥離部分から水素侵入が容易になって、水素吸収抑制効果が低下する。このような理由から、形成する表面酸化皮膜の膜厚は1.0～100 nmが好ましい。

【0022】

前記酸化皮膜の形成方法としては、例えば、大気雰囲気あるいは酸素分圧を適宜調整した雰囲気中でTi-A1合金を加熱酸化する方法を挙げることができる。加熱の際、加熱温度や雰囲気中酸素分圧などを調整することにより、膜厚を制御することができる。また、りん酸水溶液などの電解液中で陽極酸化を行うことによっても酸化皮膜を形成することができる。陽極酸化の際、印加電圧や電解液温度などを調整することにより膜厚を制御することができる。もっとも、酸化皮膜の形成方法としてはかかる方法に限定されるものではない。本発明のチタン合金材は、通常、鋳塊を必要に応じて鍛造、焼鈍した後、熱間圧延し、必要に応じて熱延板を焼鈍後、脱スケールし、さらに所定厚さまで冷間圧延した後、冷延板を焼鈍して製造されるが、前記冷延板の焼鈍過程において焼鈍と同時に加熱酸化を行うようにしてもよい。

【0023】

本発明では、前記酸化皮膜の厚さは以下の方法により決定される。オージェ電子分光法(AES)により表面から深さ方向にスパッタリングしながら酸素の元

素分析を行い、酸素濃度の最大値が半分になった時点の深さを任意の5カ所で測定し、それらの平均値を酸化皮膜の厚さ（平均膜厚）とする。

【 0 0 2 4 】

本発明者の知見によると、前記酸化皮膜の一部あるいは全部を結晶質とすることにより、チタン合金の耐水素吸収性を著しく向上させることができる。自然に大気中で形成される表面酸化皮膜は結晶性が低く、非晶質部分が多い。一方、前記酸化皮膜形成手法によれば、バルク部を構成するTi-Al合金の表面に、アナターゼ（Anatase）型、ルチル（Rutile）型、ブルッカイト（Brookite）型など結晶質酸化皮膜を形成することができる。これらの結晶質酸化皮膜の形成により、酸化皮膜が緻密となってより強く水素の拡散障壁として作用して、水素吸収を著しく抑制することができる。このような作用は、酸化皮膜中の結晶質酸化物がいずれの結晶構造であっても得られるが、正方晶であるアナターゼ型やルチル型にくらべて、斜方晶であるブルッカイト型がより好ましい。

【 0 0 2 5 】

上記のような耐水素吸収性の向上効果は、表面酸化皮膜の50%以上が結晶質である場合に顕著に現れる。このような結晶質部分の割合は、本発明では以下のようにして決定される。まず、表面に対して垂直方向に試料を切断し、さらにイオンミリングなどにより薄膜サンプルを作製し、酸化皮膜の膜厚に応じて100～150万倍で電子線回折を行う。このときの各結晶の回折ピークで結像させて、断面から見た酸化皮膜の結晶質部分と非晶質部分を区別し、写真上で結晶質部分の面積率を求める。このような電子線回折を任意の10倍の薄膜サンプルについて行い、結晶質部分の面積率の平均値を求める。また、結晶構造も前記電子線回折によって同定することができる。

【 0 0 2 6 】

前記酸化皮膜の結晶性については、例えば、加熱酸化処理時の加熱温度や酸素分圧あるいは陽極酸化処理時の印加電圧や電解液温度などを調整することにより制御可能である。もっとも、酸化皮膜の結晶化については、これらの手法に限定されるものではない。

【0027】

本発明のチタン合金材の他の好適な態様として、図3に示すように、前記Ti-A1合金からなるバルク部1と、前記酸化皮膜2との間に、A1濃度をバルク部のA1濃度に比して0.3mass%以上高く濃縮し、かつ0.8~25mass%のA1濃縮層3を形成することができる。なお、前記酸化皮膜2は必ずしも必要ではなく、バルク部1の上にA1濃縮層3のみを一体的に形成するだけでもTi-A1合金のみからなるバルク材に比して耐水素吸収効果を向上させることができる。

【0028】

チタンにA1を添加することにより、水素拡散が抑制されて耐水素吸収性が向上するが、上述のようにA1を添加すると冷間加工性が低下する問題がある。よって、表層のみA1含有量を増大させることによって、冷間加工性を害することなく、水素吸収抑制作用を向上させることができ、さらにごく薄い酸化皮膜との相乗作用により耐水素吸収性が飛躍的に向上するようになる。上記したように、バルク部のTi-A1合金のA1濃度は0.5mass%以上の場合に高い水素拡散障壁作用を発揮して水素吸収抑制効果が顕著となるが、A1濃縮層のA1濃度をバルク部のそれより0.3mass%以上高くすることで、水素吸収抑制作用をより一層向上させることができる。A1濃縮層のA1含有量の下限は、バルク部のA1含有量の下限と、バルク部のA1量との最小差から0.8mass%となる。一方、A1濃縮層中のA1含有量が25mass%を超えると非常に脆いTiA1を基とする γ 相が生じ、加工時に表面層（A1濃縮層および酸化皮膜）の割れや剥離を発生させる。この場合、水素の侵入は表面層の割れ・剥離発生部から容易となり、拡散障壁作用が得られないようになる。このため、A1含有量の上限は、25mass%とすることが望ましい。さらには、 ϵ 相を生じない成分範囲である16mass%以下が好ましく、 α_2 相（ Ti_2Al ）を生じない成分範囲である6mass%以下がより好ましい。

【0029】

A1濃縮層の厚さについては、0.10 μm 以上になると水素吸収抑制効果がA1濃縮層がない場合（バルク部のみ）に比べて顕著に増大する。しかし、厚さ

が $30\text{ }\mu\text{m}$ を超えるようになると加工時に表面剥離が生じやすくなり、水素吸収抑制効果が劣化するようになる。このため、Al 濃縮層の厚さは $0.10\sim 30\text{ }\mu\text{m}$ とすることが好ましい。

【0030】

Ti のような高融点金属に Al のような低融点金属を添加した合金を加熱処理した場合、表面における低融点金属の拡散による濃度の増加あるいは低下が認められる。これは高融点金属と低融点金属との蒸気圧の差によるものであり、表面酸化膜を除去した状態であれば低融点金属の表面濃度は低下し、他方、表面酸化膜を形成することによって表面濃度は増加する。従って、Al 濃縮層の形成については、前述の加熱酸化において温度や酸素分圧を調整することにより、Al 濃縮層の Al 濃度およびその厚さを制御することができる。また、陽極酸化の印加電圧や電解液温度を調整することによっても、同様に Al 濃度や濃縮厚さを制御することができる。もちろん、Al 濃縮層の形成については、これらの手法に限定されるものではない。

【0031】

本発明においては、Al 濃縮層の層厚とその Al 濃度（平均濃度）は、オージェ電子分光法により表面から深さ方向にスパッタリングしながら Al の元素分析を行うことにより測定される。

【0032】

以下、実施例を挙げて、本発明をより具体的に説明するが、本発明はかかる実施例によって限定的に解釈されるものではない。

【0033】

【実施例】

〔実施例1〕 定電流電解による耐水素吸収性の評価

JIS1種（ASTM Gr. 1相当）の純TiおよびAl、Feなどの各種純金属を原料として真空アーク溶解炉で表1に示す各種チタン合金を溶製し、鑄塊（約 500 g ）を製造した。各鑄塊は調質焼鈍（ 1000°C 、2時間）を行った後、熱間圧延（ $800\sim 900^{\circ}\text{C}$ ）により厚さ 4.2 mm の板状片に加工した。さらに、スケールを酸洗により除去した後、冷間圧延により板厚を 1.0 mm （

圧下率 75%) とした。冷間圧延時の耳割れの発生状況をもって各試験片の冷間加工性を評価した。

【0034】

その後、真空焼鈍 (800℃、1 時間) を施した板状片より、大きさ 10 mm × 10 mm を切り出して試験片とした。湿式研磨 (エメリー紙 # 1200) を行った直後の試験片に 0.1 mol/L の H_2SO_4 水溶液 (80℃ 大気解放) 中で定電流陰極電解を行って、吸収された水素量を測定した。このときの電流密度は -1 mA/cm^2 、電解時間は 240 時間である。吸収された水素量は溶融法で測定した。冷間加工性と水素吸収性の評価結果を表 1 に併せて示す。

【0035】

表 1 より、本発明の実施例に相当する試料は、原料として用いた J I S 1 種の純 Ti である試料 No. 1 に比して総じて優れた冷間加工性と耐水素吸収特性を示している。特に Al を 1.0 % 以上含有し、不純物を所定量に規制した試料 No. 9 ~ 11 の実施例では耐水素吸収性の改善が著しい。

【0036】

【表1】

試料 No.	化 学 成 分 (mass%)						冷間加工性 *1	吸収水素量 *2	備 考
	Al	Fe	Mo	Ni	Nb	Mn	Ti		
1	0.02	0.07	0.02	0.07	0.02	0.01	bal.	×	比較例
2	0.48	0.08	0.10	0.07	0.08	0.03	bal.	×	"
3	0.51	0.18	0.08	0.06	0.08	0.02	bal.	△	実施例
4	1.02	0.08	0.08	0.25	0.07	0.02	bal.	○	"
5	2.46	0.07	0.11	0.23	0.04	0.01	bal.	○	"
6	2.77	0.08	0.06	0.21	0.06	0.02	bal.	○	"
7	3.05	0.19	0.12	0.15	0.08	0.04	bal.	(未測定)	比較例
8	0.55	0.07	0.08	0.15	0.09	0.02	bal.	○	実施例
9	1.05	0.07	0.08	0.15	0.09	0.03	bal.	○	"
10	2.48	0.07	0.06	0.16	0.10	0.03	bal.	○	"
11	2.80	0.07	0.06	0.16	0.10	0.03	bal.	○	"
12	3.07	0.08	0.06	0.15	0.08	0.03	bal.	(未測定)	比較例

(注) *1 冷間加工性 ◎: 耳割れ発生なし、○: 長さ1mm未満の耳割れ発生
 ×: 長さ1mm以上の耳割れ発生

*2 水素吸収量 ○○: 100ppm未満、○: 100～499ppm、
 △: 500～999ppm、×: 1000ppm以上

【0037】

【実施例2】塩酸浸漬による耐水素吸収性の評価

水素を吸収しやすく、腐食性の厳しい環境の代表として塩酸を取り上げて浸漬腐食試験を行った。実施例1と同様の方法で表2に示す各種チタン合金の試験片を作製した。ただし、本実施例に用いた試験片には、真空焼鈍の後、さらに1V、0.1%りん酸水溶液中で陽極酸化処理を施した。このときの印加電圧は1～50V、電解液温度は20～50℃で適宜変化させて、バルク材の表面に酸化皮膜を形成し、その膜厚および結晶性を調整した。

酸化皮膜の厚さは前記の通りオージェ電子分光法で測定し、その結晶質部分の割合（結晶性）および結晶構造は電子線回折により求めた。

【 0 0 3 8 】

塩酸浸漬試験は、0.1 mol/L HCl 水溶液（沸騰）中において行い、浸漬時間は10日間とした。浸漬試験前後の重量変化より腐食速度を求め、試験で吸収された水素量を溶融法で測定した。冷間加工性も実施例と同様に評価した。腐食速度はいずれの試料についても0.01 mm/y以下であった。冷間加工性、酸化皮膜の膜厚等および吸収水素量の測定結果を表2に示す。

【 0 0 3 9 】

表2より、本発明の実施例にかかる試料は、原料として用いたJIS1種の試料No. 21の純Tiと同等の冷間加工性および耐食性を有し、純Tiよりも耐水素吸収特性に優れることがわかる。特に、Al含有量が1.0%以上で、酸化皮膜の膜厚が1.0 nm以上で、結晶質が50%以上の試料No. 31～38の実施例は、非常に優れた耐水素吸収性を示している。もっとも、No. 39では、酸化皮膜はほぼ結晶質であるにもかかわらず、その厚さが100 nm超とであるため、耐水素吸収性が劣化している。

【0040】

【表2】

試料 No.	化 学 成 分 (mass%)						冷間加工性 #1	表面酸化皮膜		吸収水素量 #3	備 考
	A l	F e	M o	N i	N b	M n		膜厚 nm	結晶質 %		
21	0.02	0.08	0.05	0.07	0.08	0.02	◎	15	8.0	×	比較例
22	0.51	0.18	0.08	0.06	0.08	0.02	◎	0.9	6.9	△	実施例
23	0.51	0.18	0.08	0.06	0.08	0.02	◎	1.2	7.9	○	"
24	2.08	0.09	0.08	0.06	0.08	1.01	◎	98	10.4	○	"
25	1.02	0.10	0.08	0.15	0.07	0.02	◎	1.1	10.4	○	"
26	1.02	0.10	0.08	0.15	0.07	0.02	◎	25	12.0	○	"
27	1.02	0.10	0.08	0.15	0.07	0.02	◎	100	30.2	○	"
28	2.46	0.07	0.11	0.10	0.04	0.01	◎	12	12.5	○	"
29	2.77	0.08	0.06	0.13	0.06	0.02	○	99	45.8	○	"
30	0.51	0.18	0.08	0.06	0.08	0.02	◎	11	50.2	○	"
31	2.08	0.09	0.08	0.06	0.08	1.01	◎	1.2	50.1	○	"
32	1.02	0.10	0.08	0.15	0.07	0.02	◎	50.6	75.0	○	"
33	1.52	0.07	0.11	0.23	0.04	0.01	◎	20.1	89.9	○	"
34	1.02	0.10	0.08	0.15	0.07	0.02	◎	1.0	70.3	○	"
35	1.02	0.10	0.08	0.15	0.07	0.02	◎	95	52.3	○	"
36	1.52	0.07	0.11	0.23	0.04	0.01	◎	30	99.1	○	"
37	2.46	0.07	0.11	0.10	0.04	0.01	◎	1.2	96.5	○	"
38	2.77	0.08	0.06	0.13	0.06	0.02	○	93	96.5	○	"
39	2.46	0.07	0.11	0.10	0.04	0.01	◎	105	95.5	△	"

(注) *1 冷間加工性 ◎: 耳割れ発生なし、○: 長さ1mm未満の耳割れ発生、
×: 長さ1mm以上の耳割れ発生

*2 結晶構造 R: ルチル型、A: アナターゼ型、B: プルツカイト型

*3 水素吸収量 ○○○: 50ppm、○○: 50~99ppm、○: 100~499ppm、
△: 500~999ppm、×: 1000ppm以上

【0041】

【実施例3】 鋼材と接触した状態での耐水素吸収性の評価

実施例2と同様の方法で試験片を作成した。ただし、本実施例に用いた試験片には、陽極酸化処理の後に大気酸化処理を施した。このときの酸化温度および処

理時間を調整することにより、表面酸化皮膜の膜厚や結晶性、A1濃縮層のA1量と厚さを調整した。

酸化皮膜の厚さおよび結晶性は、実施例2と同様にオージェ電子分光法および電子線回折により求めた。また、オージェ電子分光法により試験片の表面から深さ方向のA1濃度分布を測定して、A1濃縮層の厚さおよび平均A1濃度を求めた。

【0042】

板状片より大きき30mm×30mmの試験片を採取し、その中心にφ5mmの穴をあけ、同形状の炭素鋼(JIS SPC C)と張り合わせ、チタン製のボルトおよびナットで締め付けた状態で腐食溶液中に浸漬した。用いた溶液は3mass%のNaCl水溶液(沸騰)であり、浸漬時間は2ヶ月間とした。試験後の吸収水素量は溶融法で測定した。測定結果を表3に併せて示す。なお、冷間加工性についても実施例1および2と同様に評価したが、冷間加工時の耳割れはいずれの試料にも認められなかった。

【0043】

表3より、A1濃縮層が形成された実施例No. 46～59、特にその層厚が0.10μm以上のNo. 50～59では酸化皮膜の結晶質の割合にかかわらず、極めて優れた耐水素吸収性を有することが確認された。

【0044】

【表3】

試料 No.	化 学 成 分 (mass%)							表面酸化皮膜			A 濃縮層		吸収水素量 *2	備 考
	A l	F e	M o	N i	N b	M n	T i	膜厚 nm	結晶質 %	構造*1	A mass%	厚さ μm		
41	0.02	0.07	0.02	0.07	0.02	0.01	bal.	5.0	8.3	R	—	—	×	比較例
42	0.50	0.17	0.08	0.08	0.08	0.03	bal.	0.9	10.2	R	(0.50)	—	△	実施例
43	2.98	0.08	0.08	0.06	0.08	0.02	bal.	0.8	25.3	B	(0.51)	—	△	〃
44	2.08	0.09	0.08	0.06	0.08	1.01	bal.	1.2	20.5	B	(2.08)	—	○	〃
45	1.50	0.08	0.08	0.07	0.07	0.02	bal.	13	50.2	B	(1.50)	—	○○	〃
46	0.51	0.08	0.08	0.22	0.07	0.02	bal.	5.4	9.8	R	0.82	0.09	○○○	〃
47	0.51	0.07	0.05	0.15	0.06	0.02	bal.	10	30.2	R	0.81	0.08	○○○	〃
48	0.52	0.07	0.11	0.10	0.06	0.01	bal.	1.5	50.1	R	0.82	0.09	○○○	〃
49	2.85	0.08	0.06	0.13	0.06	0.02	bal.	20.3	50.5	B	5.92	0.09	○○○	〃
50	0.51	0.19	0.08	0.06	0.08	0.02	bal.	11	10.7	R	1.31	0.10	○○○○	〃
51	0.52	0.10	0.08	0.15	0.08	0.02	bal.	50.6	10.5	R	1.22	0.11	○○○○	〃
52	1.56	0.11	0.11	0.10	0.06	0.01	bal.	12	9.9	B	2.97	0.10	○○○○	〃
53	2.98	0.08	0.06	0.13	0.06	0.02	bal.	20.3	11.2	B	5.92	0.12	○○○○	〃
54	2.98	0.08	0.06	0.13	0.06	0.02	bal.	10	20.6	B	3.45	29.9	○○○○	〃
55	0.50	0.18	0.08	0.15	0.07	0.02	bal.	95	50.3	R	1.39	0.23	○○○○	〃
56	0.52	0.07	0.08	0.14	0.04	0.01	bal.	30	99.1	R	0.82	1.5	○○○○	〃
57	1.49	0.08	0.09	0.10	0.04	0.01	bal.	1.2	96.5	R	2.33	0.15	○○○○	〃
58	2.81	0.08	0.06	0.13	0.06	0.02	bal.	8.6	75.1	B	4.92	3.3	○○○○	〃
59	2.98	0.08	0.09	0.10	0.04	0.01	bal.	99	95.5	B	3.58	30	○○○○	〃

(注) *1 結晶構造 R:ルチル型、A:アナターゼ型、B:ブルックサイト型

*2 水素吸収量 ○○○○:10ppm未満、○○○:10~49ppm、○○:50~99ppm、○:100~499ppm、△:500~999ppm、×:1000ppm以上

【0045】

【発明の効果】

本発明のチタン合金材は、Ti-A合金からなるバルク材そのもの、あるいは同合金からなるバルク部の上に形成された酸化皮膜、Al濃縮層あるいはAl濃縮層および酸化皮膜が高い水素拡散抵抗として作用するので、耐水素吸収性に優れる。さらに、純Tiと同等の冷間加工性を有するので、各種形状への加工も容易である。耐食性も純Tiと同等であるから、炭素鋼やステンレス鋼に比べて耐食性も良好である。従って、本発明のチタン合金材は、水素を吸収しやすく、腐食性の厳しい環境における構造部材の素材として好適である。具体的には、酸溶液、アンモニア、硫化水素ガス、水素ガス、炭酸ガスなどを用いる各種化学プラント、海水淡水化プラント、給水加熱器、復水器などの熱交換器管や各種配管などに好適に用いることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

Ti-Al 2元系合金におけるAl含有量が冷間加工性に及ぼす影響を示すグラフである。

【図2】

酸化皮膜を備えたチタン合金材の断面模式図である。

【図3】

Al濃縮層および酸化皮膜を備えたチタン合金材の断面模式図である。

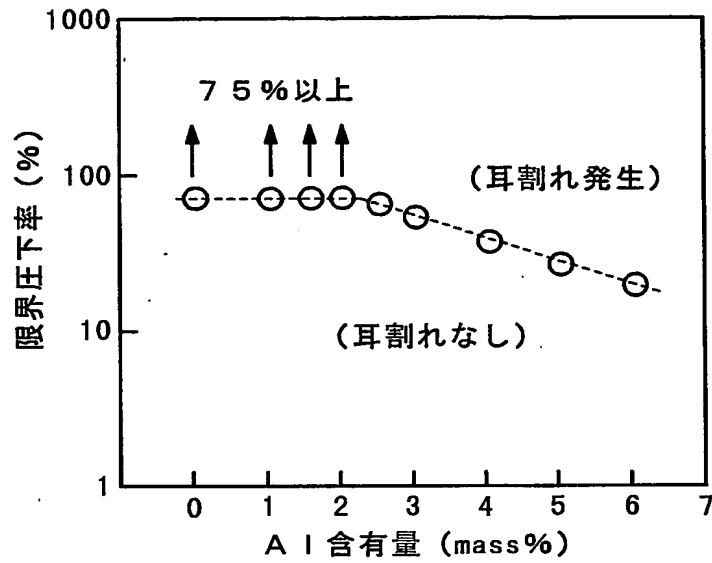
【符号の説明】

- 1 バルク部
- 2 酸化皮膜
- 3 Al濃縮層

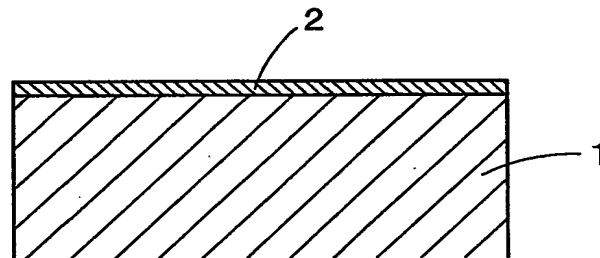
【書類名】

図面

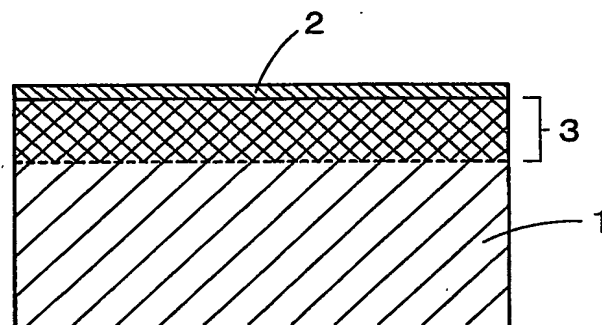
【図 1】



【図 2】



【図 3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 耐水素吸収性に優れ、かつ純チタンと同等の冷間加工性を有するチタン合金材を提供する。

【解決手段】 水素吸収環境下で用いられる構造部材の素材として用いられるチタン合金材である。Al : 0.50 ~ 3.0 mass%、残部Ti および不可避拘不純物からなるTi-Al合金によって形成される。また、前記化学組成を有するTi-Al合金によって形成されたバルク部1の上に厚さが1.0 ~ 100 nmの酸化皮膜2を形成することができる。この場合、前記酸化皮膜2はその50%以上が結晶質酸化物で形成されることが好ましい。また、前記バルク部1の上にAl濃度がバルク部より0.3 mass%以上高く、0.8 ~ 25 mass%のAl濃縮層を一体的に形成することができる。

【選択図】 図2

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2002-229433
受付番号	50201169708
書類名	特許願
担当官	森吉 美智枝 7577
作成日	平成14年 8月12日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】

000001199

【住所又は居所】

兵庫県神戸市中央区脇浜町二丁目10番26号

【氏名又は名称】

株式会社神戸製鋼所

【代理人】

申請人

【識別番号】

100101395

【住所又は居所】

大阪府大阪市東淀川区東中島1丁目18番27号

新大阪丸ビル新館6階

【氏名又は名称】

本田 ▲龍▼雄

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000001199]

1. 変更年月日 2002年 3月 6日

[変更理由] 住所変更

住 所 兵庫県神戸市中央区脇浜町二丁目10番26号

氏 名 株式会社神戸製鋼所